

分子間相互作用の高度な制御による 共役系分子種の配列に関する研究

著者	悴山 高大
内容記述	筑波大学博士（工学）学位論文・平成23年3月25日授与（甲第5647号）
発行年	2011
URL	http://hdl.handle.net/2241/113097

氏 名 (本籍)	かせ やま たか ひろ 悴 山 高 大 (香 川 県)
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 5647 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	分子間相互作用の高度な制御による π 共役系分子種の配列に関する研究

主	査	筑波大学教授	博士 (工学)	青 柳 隆 夫
副	査	筑波大学教授	理学博士	市 川 淳 士
副	査	筑波大学准教授	博士 (工学)	樋 口 昌 芳
副	査	筑波大学准教授	博士 (工学)	竹 内 正 之
副	査	崇城大学教授	工学博士	新 海 征 治

論 文 の 内 容 の 要 旨

ボトムアップナノテクノロジーの進歩に伴い、現在のシリコンなどの無機分子に代わる材料として有機分子が注目されている。その中でも、分子内に π 電子が非局在化した π 共役系高分子や有機半導体は優れた光および電気的特性を示すことから、特に、エレクトロニクスデバイスへ応用されつつある。しかしながら、このような分子は集合体を形成する際に、分子間での強い $\pi - \pi$ 相互作用や van der Waals 相互作用などが原因で凝集しやすく、無秩序集合体を形成しやすいという欠点を有している。このため、規則的な配列が要求される機能材料としての利用が制限されている。これまでに結晶、ゲル状態、あるいは液晶場の利用、複数の分子間相互作用を導入した分子の自己集合などの超分子化学的手法により、 π 共役系分子をプログラムした通りに配列させることが可能となってきた。その結果、分子レベルで制御されたマイクロメートルスケールに及ぶ超分子集合体が報告されている。しかしながら、その手法が適用可能な π 共役系分子種は低分子系がほとんどであり、集合体を制御し、材料として応用することが出来る分子は全体のほんの一握りである。CHNO と少しの原子の組み合わせで構成される有機分子の可能性は無限大であることから、新規分子の開発と分子集合体の構築に期待が寄せられている。

本論文では、分子間相互作用を高精度に制御することにより、配列が困難とされてきた共役系らせん分子および高分子からなる規則的な集合体の構築に関する研究を行った。

第 2 章では、水素結合部位を導入した機能性ヘリセンを分子デザインし、その分子集合体の構築並びに光学特性の評価を行った。光学活性な機能性ヘリセンを非極性溶媒中で自己集合させた場合、軸比の高いファイバー状集合体を形成することを見いだした。水素結合とヘリセンのヘリシティーが集合体形成の重要な要素であることが確認され、分子プログラミングがヘリセンの様な共役系らせん分子にも有効であること示した。このヘリセン誘導体は、既報の有機低分子の中でも優れた円偏光発光特性を示した。このように、水素結合という方向性をもった相互作用を利用することにより、非平面な π 共役系分子種を超分子ビルディングブロックとして利用し、その構造と機能を生かした新たな超分子集合体の構築が可能となることを明らかにした。

第3章では、導電性高分子を規則的に配列させる手法として、導電性高分子ポリアニリンとの相互作用可能なパラジウム錯体を有する超分子架橋剤を新たに開発した。この超分子架橋剤が溶液中においてポリアニリンのエメラルジン塩基型 (EB)、および優れた導電性を有するエメラルジン塩型 (ES) 2 分子を協同的に捕捉し集合体を構築することを明らかとした。また超分子架橋剤とポリアニリンとの集合体に関して電子顕微鏡観察を行ったところ、ポリアニリン (EB および ES) が超分子架橋剤により分子レベルで規則的に配列された結晶性の高いシート状集合体であることが確認された。このように、超分子架橋剤の動的分子認識能を利用した高分子主鎖間の架橋により、高分子の自由度を減少させ、分子レベルでの高分子の配列を可能とする本手法は、導電性高分子の規則的な二次元配列に有効であることを明らかとした。

第4章では、第3章で提案した超分子架橋剤のデザインを発展させ、亜鉛ポルフィリン錯体、パラジウム錯体の2つの異なる認識部位を1分子内に導入した非対称な架橋分子を開発した。分光学的手法を用いた検討から、超分子架橋剤の各々の認識部位が異種共役系高分子の繰り返しユニットとのみと選択的に溶液中で相互作用し、異種共役系高分子を捕捉可能であることを確認した。電子顕微鏡観察からは、2種類の異種共役系高分子が分子レベルで交互に配列した結晶性の高いシート状集合体を確認された。非対称な架橋分子の分子デザインにより、複数の機能性高分子を空間特異的に精緻に配置した材料の創製が可能になることが示された。

以上、分子間の相互作用を高度に制御することにより、 π 共役系分子種として非平面な共役系らせん分子および共役系高分子を分子レベルで規則的に配列し、より次元の高い集合体へ導く新たな手法を確立した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

近年、有機 EL ディスプレイや太陽電池などの有機エレクトロニクスデバイスの開発において、 π 共役系分子種の規則的な配列が重要な課題となっている。その解決策として、分子間に働く非共有結合を巧みに組み合わせて分子プログラミングを行う超分子化学的手法は、正確に配置、配列された集合体の構築が可能であり、キーテクノロジーになりつつある。本研究では、 π 共役系分子種として非平面な共役系らせん分子および共役系高分子を選択し、特異な分子構造と分子間に働く相互作用を理解すると共にそれらを高度に制御することにより、より次元の高い集合体へ導く新たな手法を確立した。本研究で開発した手法は、分子デザインにより様々な分子へ展開が可能であり、 π 共役系分子種の規則的配列手法の開拓において高く評価できる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。